

51

Int. Cl. 2:

**C 07 C 103/365**

A 01 N 9/20

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES**



**PATENTAMT**

**DE 27 31 960 A 1**

**Belehrungseigentum**

11

# **Offenlegungsschrift 27 31 960**

21

Aktenzeichen:

P 27 31 960.4

22

Anmeldetag:

14. 7. 77

43

Offenlegungstag:

2. 2. 78

30

Unionspriorität:

32 33 31

30. 7. 76 V.St.v.Amerika 710051

54

Bezeichnung:

Neue, im Benzolring substituierte N-Alkynyl- $\alpha$ -phenoxy-alkylamide und deren Verwendung als Herbizide

71

Anmelder:

Stauffer Chemical Co., Westport, Conn. (V.St.A.)

74

Vertreter:

Kraus, W., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat; Weisert, A., Dr.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

72

Erfinder:

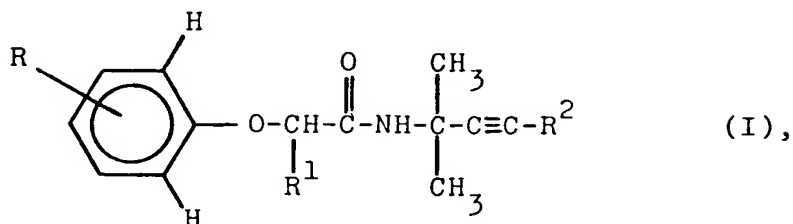
Walker, Francis Harry, Mill Valley; Baker, Don Robert, Orinda (V.St.A.)

**DE 27 31 960 A 1**

2731960

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verbindung der Formel I



worin

R            Trifluormethyl, Dimethyl, Chlor oder Dichlor;

R<sup>1</sup>           Methyl oder Aethyl; und

R<sup>2</sup>           Methyl oder Aethyl

bedeutet.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R 3,5-Dimethyl, R<sup>1</sup> Aethyl und R<sup>2</sup> Methyl bedeuten.
3. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R 3,5-Dichlor, R<sup>1</sup> Aethyl und R<sup>2</sup> Methyl bedeuten.
4. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R 3-Trifluormethyl, R<sup>1</sup> Aethyl und R<sup>2</sup> Methyl bedeuten.
5. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R 3-Chlor, R<sup>1</sup> Aethyl und R<sup>2</sup> Methyl bedeuten.
6. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R 3,5-Dimethyl, R<sup>1</sup> Aethyl und R<sup>2</sup> Aethyl bedeuten.

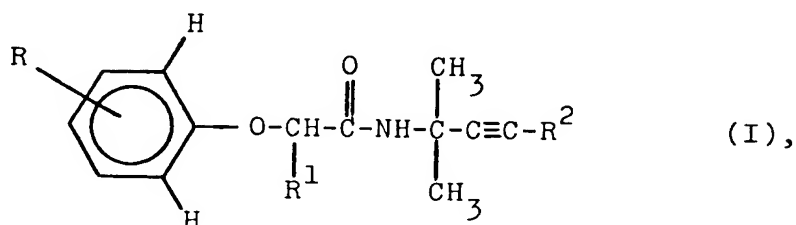
709885/0697

ORIGINAL INSPECTED

7. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R 3,5-Dichlor, R<sup>1</sup> Aethyl und R<sup>2</sup> Aethyl bedeuten.

8. Herbicide Zubereitung, dadurch gekennzeichnet, dass sie

a) eine herbicid wirksame Menge einer Verbindung der Formel I



worin

R Trifluormethyl, Dimethyl, Chlor oder Dichlor;

R<sup>1</sup> Methyl oder Aethyl; und

R<sup>2</sup> Methyl oder Aethyl

bedeuten; und

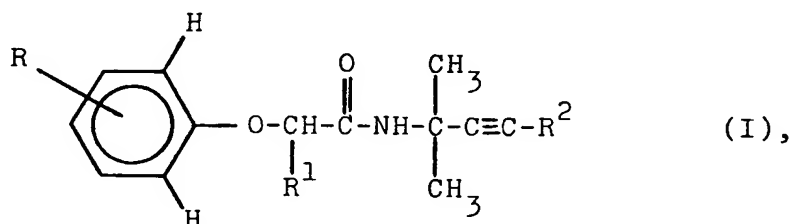
b) einen als Verdünnungsmittel dienenden Trägerstoff.

9. Zubereitung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Verbindung der Formel I, worin R 3,5-Dimethyl, R<sup>1</sup> Aethyl und R<sup>2</sup> Methyl bedeuten, enthält.

10. Zubereitung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Verbindung der Formel I, worin R 3,5-Dichlor, R<sup>1</sup> Aethyl und R<sup>2</sup> Methyl bedeuten, enthält.

11. Zubereitung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Verbindung der Formel I, worin R 3-Trifluormethyl, R<sup>1</sup> Aethyl und R<sup>2</sup> Methyl bedeuten, enthält.

12. Zubereitung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Verbindung der Formel I, worin R 3-Chlor, R<sup>1</sup> Aethyl und R<sup>2</sup> Methyl bedeuten, enthält.
13. Zubereitung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Verbindung der Formel I, worin R 3,5-Dimethyl, R<sup>1</sup> Aethyl und R<sup>2</sup> Aethyl bedeuten, enthält.
14. Zubereitung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Verbindung der Formel I, worin R 3,5-Dichlor, R<sup>1</sup> Aethyl und R<sup>2</sup> Aethyl bedeuten, enthält.
15. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwachstums, dadurch gekennzeichnet, dass man auf den Ort, wo die Bekämpfung erfolgen soll, eine herbicid wirksame Menge einer Verbindung der Formel I



worin

R            Trifluormethyl, Dimethyl, Chlor oder Dichlor;  
 R<sup>1</sup>          Methyl oder Aethyl; und  
 R<sup>2</sup>          Methyl oder Aethyl

bedeuten, aufbringt.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel I, worin R 3,5-Dimethyl, R<sup>1</sup> Aethyl und R<sup>2</sup> Methyl bedeuten, verwendet.

17. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel I, worin R 3,5-Dichlor,  $R^1$  Aethyl und  $R^2$  Methyl bedeuten, verwendet.
18. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel I, worin R 3-Trifluormethyl,  $R^1$  Aethyl und  $R^2$  Methyl bedeuten, verwendet.
19. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel I, worin R 3-Chlor,  $R^1$  Aethyl und  $R^2$  Methyl bedeuten, verwendet.
20. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel I, worin R 3,5-Dimethyl,  $R^1$  Aethyl und  $R^2$  Aethyl bedeuten, verwendet.
21. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel I, worin R 3,5-Dichlor,  $R^1$  Aethyl und  $R^2$  Aethyl bedeuten, verwendet.

Stauffer Chemical Company,

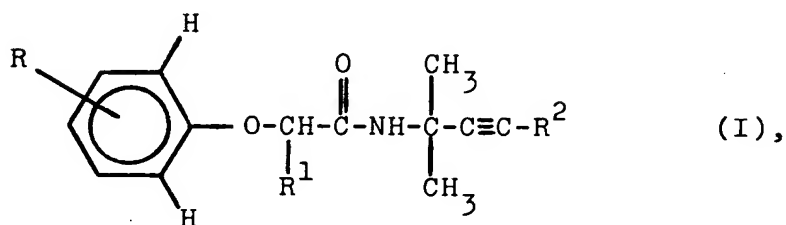
Westport  
(Connecticut, USA)

Neue, im Benzolring substituierte N-Alkinyl- $\alpha$ -phenoxy-alkyl-  
amide und deren Verwendung als Herbizide

Es ist bekannt, dass zahlreiche substituierte Amide, insbesondere N-substituierte Amide und substituierte Phenoxyamide, als Insekticide, Akaricide und Herbizide verwendet werden können. Typische insekticide Eigenschaften derartiger Verbindungen sind in den US-PSen 2 426 885, 2 484 295 und 2 484 296 beschrieben, während über die herbiciden Eigenschaften derartiger Verbindungen in den US-PSen 3 557 209, 3 272 844, 3 439 018 und 3 564 607 sowie in der BE-PS 739 714 berichtet wird.

Die Erfindung betrifft nunmehr eine neue Klasse von substituierten Alkinylamiden und deren Verwendung als Herbizide, wenn sie in einer phytotoxischen Menge eingesetzt werden. Dabei bezieht sich die Erfindung insbesondere auf im Benzolring

substituierte N-Alkynyl- $\alpha$ -phenoxy-alkylamide der Formel I



worin

- R            Trifluormethyl, Dimethyl, Chlor oder Dichlor, vorzugsweise 3,5-Dimethyl oder 3,5-Dichlor;
- R<sup>1</sup>          Methyl oder Aethyl, vorzugsweise Aethyl; und
- R<sup>2</sup>          Methyl oder Aethyl, vorzugsweise Methyl,

bedeuten.

Aus den nachstehend aufgeführten Daten ist ersichtlich, dass die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I sich gegenüber einer Vielzahl von Pflanzenarten sowohl im Stadium vor dem Auflaufen als auch im Stadium nach dem Auflaufen durch eine herbicide Wirksamkeit auszeichnen und demzufolge zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwachstums verwendet werden können.

Unter einem Herbizid versteht man eine Verbindung, die das Wachstum von Pflanzen bekämpft oder verändert. Mit einer "das Wachstum beeinflussenden Menge" ist eine solche Menge der Verbindung gemeint, die eine verändernde Wirkung auf das Wachstum der Pflanzen ausübt. Mit "Pflanzen" sind auflaufende Samen, der sichtbare Sämling und entwickelte Vegetation, einschliesslich Wurzeln und Pflanzenteile über dem Boden, gemeint. Solche verändernden Wirkungen umfassen alle Abwei-

- 8 -

2731960

}

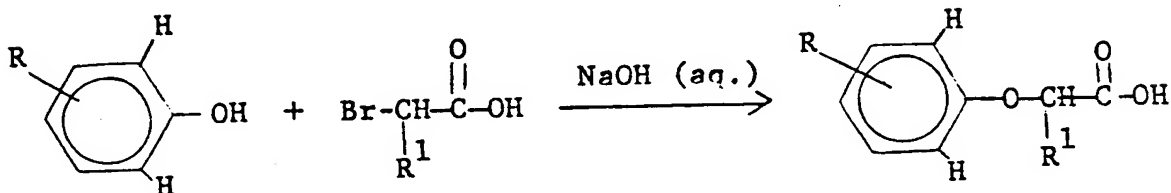
chungen von der natürlichen Entwicklung, z.B. Vernichten, Verzögern, Entblättern, Austrocknen, Regulieren, Wachstums-  
hemmung, Begünstigung der Verzweigung, Stimulieren, Blatt-  
brand, Verkrüppeln usw.

709885/0697



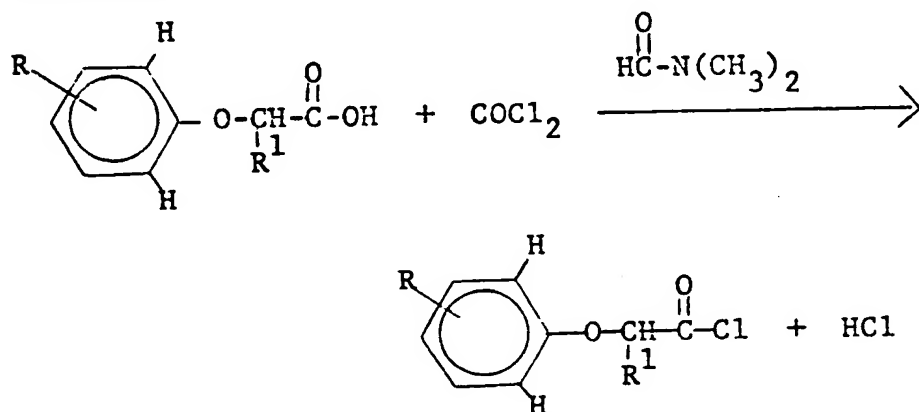
Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung können nach dem folgenden allgemeinen Verfahren hergestellt werden:

Reaktion Nr. 1

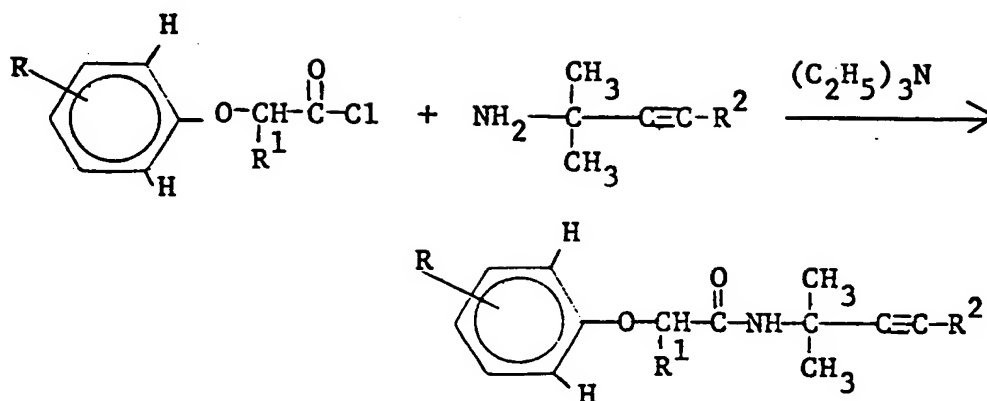


Zu einem Gemisch einer molaren Menge des Phenols und eines kleinen molaren Ueberschusses der Säure wird ein kleiner molarer Ueberschuss 50-%ige NaOH zugesetzt. Die erhaltene Säure wird dann mit geeigneten Lösungsmitteln gewaschen und aus der organischen Phase gewonnen.

Reaktion Nr. 2

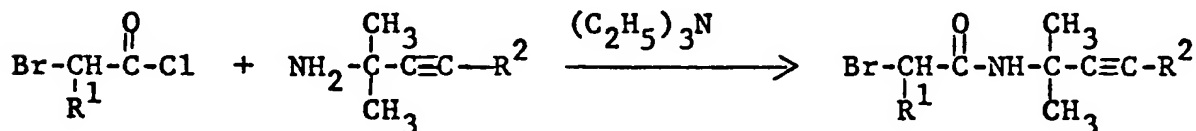


Ein kleiner molarer Ueberschuss von Phosgen wird in eine molare Menge der Säure in einem geeigneten Lösungsmittel eingeführt, zu welchem eine kleine Menge Dimethylformamid zugesetzt worden war. Das überschüssige Phosgen und das entstehende HCl werden entfernt und das Lösungsmittel abgedampft, worauf das Säurechlorid verbleibt. Als Alternative zu Phosgen kann Thionylchlorid verwendet werden.

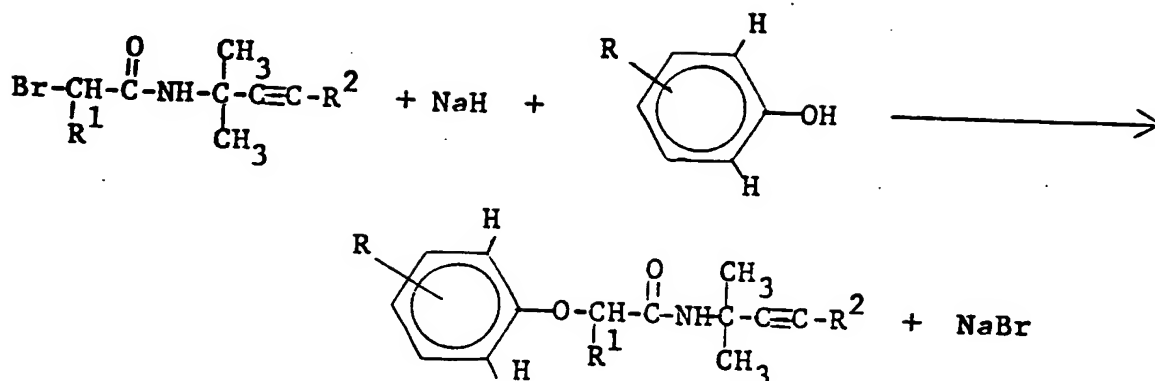
Reaktion Nr. 3

Das oben beschriebene acetylenische Amin kann durch Reaktion von Dimethylpropargylamin mit Natriumamid und anschließende Reaktion mit einem Alkyljodid oder -bromid hergestellt werden. Dann wird gemäss der oben gezeigten Formel das Säurechlorid bei 10 bis 15°C zu einer Lösung zugesetzt, die sowohl das acetylenische Amin als auch das Triäthylamin enthält. Alternativ kann die Reaktion zwischen dem Säurechlorid und dem acetylenischen Amin in Gegenwart von wässrigem Natriumhydroxyd und Toluol durchgeführt werden. Nach wiederholtem Waschen wird das Produkt aus der organischen Phase gewonnen.

Als Alternative zum obigen allgemeinen Verfahren kann die folgende Arbeitsweise angewendet werden:

Reaktion Nr. 1'

Die Arbeitsweise für diese Reaktion ist ähnlich derjenigen für die obige Reaktion 3.

Reaktion Nr. 2'

Unter einer inerten Atmosphäre wird eine molare Menge des Phenols in einem geeigneten Lösungsmittel zu einem kleinen molaren Ueberschuss von Natriumhydrid, das in einem Lösungsmittel suspendiert ist, zugegeben. Ein kleiner molarer Ueberschuss des Amids, das ebenfalls in dem Lösungsmittel gelöst ist, wird dann eingebracht. Nach der Reaktion wird das Gemisch filtriert und das erhaltene Phenoxyalkylamid aus dem Filtrat gewonnen.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Verbindungen wird in den folgenden Beispielen beschrieben:

Beispiel 1N-(1,1-Dimethyl-2-butiny)-2-(3,5-dimethylphenoxy)buttersäureamid

In einen 5-Liter-Kolben wurden 244,4 g (2,0 Mol) 3,5-Dimethylphenol und 400 g (2,4 Mol) 2-Brombuttersäure eingebracht. Das Gemisch wurde gerührt und 400 g (5,0 Mol) 50-%ige Natriumhydroxydlösung unter Kühlen so langsam zugesetzt, dass die Temperatur unter 50°C blieb. Das Gemisch wurde dann 30 Minuten auf 115°C erhitzt, worauf 500 ml Wasser, 500 ml Perchloräthylen und 400 ml konzentrierte Salzsäure zugesetzt wurden. Das Gemisch wurde auf 85°C erwärmt und einer Phasentrennung unterworfen. Nach dem Abkühlen wurden 370 g (88 % d.Th.) 2-(3,5-Dimethylphenoxy)-buttersäure ausgeschieden, Schmelzpunkt 113 bis 116°C.

Ein Gemisch von 849 g (4,1 Mol) 2-(3,5-Dimethylphenoxy)buttersäure, 1075 ml Toluol und 8 ml Dimethylformamid wurde in einem mit Gaseinleitungsrohr, Rührer, Thermometer und Trockeneiskühler ausgestatteten 5-Liter-Kolben auf 60°C erhitzt. 472 g (4,8 Mol) Phosgen wurden bei 60 bis 70°C in die Lösung eingeleitet. Das Gemisch wurde dann 30 Minuten bei 60 bis 70°C erhitzt. Der Trockeneiskühler wurde dann durch einen mit Wasser gekühlten Kühler ersetzt und die Lösung mit Stickstoff durchgespült, um überschüssiges Phosgen und HCl zu entfernen. Nach 2 Stunden hörte man mit dem Durchleiten auf. Die Lösung wurde unter Vakuum vom Lösungsmittel befreit, und es bleiben 931 g (101 % d.Th.) 2-(3,5-Dimethylphenoxy)butyrylchlorid zurück,  $n_D^{30} = 1,5050$ .

1000 ml flüssiges Ammoniak wurden in einem 2-Liter-Kolben kondensiert, der mit einem Trockeneiskühler, einem Thermometer und einem Rührer mit Rührblättern ausgestattet war. Etwa 1 g Natrium wurde unter Rühren zugegeben, um eine blaue Lösung zu erhalten. Darauf wurde 0,3 g Eisen(III)nitratnonahydrat eingebracht, worauf eine hellbraune Lösung entstand. Darauf wurde Natrium in kleinen Portionen zugesetzt, bis 23,0 g (1,0 Mol) verbraucht waren.

Eine Lösung von 83,1 g (1,0 Mol) Dimethylpropargylamin in 100 ml Aether wurde während 1 Stunde tropfenweise zu der obigen Lösung zugegeben. Weitere 100 ml Aether wurden hinzugefügt und 106 g (1,1 Mol) Methylbromid während 90 Minuten durch ein Gaseinleitungsrohr unterhalb der flüssigen Oberfläche eingeleitet. Weitere 300 ml Aether wurden zugegeben. Nach 30 Minuten wurde der Trockeneiskühler durch eine mit Glasspiralen gefüllte Säule ersetzt. Das Ammoniak liess man verdampfen.

Der teils feste, teils flüssige Rückstand wurde zweimal mit 100 ml Aether extrahiert. Die Aetherextrakte wurden vereinigt und filtriert und das Filtrat bei atmosphärischem Druck bei einer Gefässtemperatur von 71°C destilliert. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert und ergab 32,4 g flüssiges

4-Methyl-4-amino-2-pentin, Siedepunkt 75 bis 79°C/200 mm Hg,  
 $n_D^{30} = 1,4376$ .

Zu einem Gemisch von 102 g (1,1 Mol) 4-Methyl-4-amino-2-pentin, 80 g (1,0 Mol) 50-%iger wässriger Natriumhydroxyd-lösung, 250 ml Wasser und 1200 ml Toluol wurden 227 g (1,0 Mol) 2-(3,5-Dimethylphenoxybutyryl)chlorid von 25 bis 35°C unter schnellem Rühren zugesetzt. Nach 30 Minuten wurde das Gemisch nacheinander mit 250 ml Wasser, 10-%iger HCl, 5-%iger Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen. Die Toluollösung wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Man erhielt 281 g eines Feststoffs, Schmelzpunkt 68 bis 71°C, der durch NMR-, massenspektrografische und Infrarotanalysen als N-(1,1-Dimethyl-2-butinyl)-2-(3,5-dimethylphenoxy)buttersäureamid identifiziert wurde.

#### Beispiel 2

#### N-(1,1-Dimethyl-2-butinyl)-2-(3,5-dichlorphenoxy)buttersäureamid

Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wurde mit den folgenden Abänderungen angewendet:

Die Säure wurde aus 400 g (2,5 Mol) 3,5-Dichlorphenol, 501 g (3,0 Mol) Brombuttersäure und 513 g (6,4 Mol) 50-%igem wässrigem NaOH hergestellt. Man erhielt 498 g Produkt (80 % d.Th.), Schmelzpunkt 104 bis 110°C.

Das Säurechlorid wurde aus 498 g (2,0 Mol) der Säure, 218 g (2,2 Mol) Phosgen, 8 ml Dimethylformamid und 300 ml Toluol hergestellt, worauf 550 g einer gelben Flüssigkeit erhalten wurden.

Das Buttersäureamid wurde dann aus 268 g (1,0 Mol) des Säurechlorids, 102 g (1,1 Mol) 4-Methyl-4-amino-2-pentin, 80 g (1,0 Mol) 50-%igem wässrigem NaOH, 250 ml Wasser und 1200 ml Toluol hergestellt. Man erhielt 283 g (86 % d.Th.) eines Feststoffs, Schmelzpunkt 99 bis 103°C, der gemäss Infrarot-, massenspektrografischen und NMR-Analysen als N-(1,1-Dimethyl-2-butinyl)-2-(3,5-dichlorphenoxy)buttersäureamid identifiziert wurde.

Beispiel 3N-(1,1-Dimethyl-2-butinyl)-2-(m-trifluormethylphenoxy)-butter-säureamid

Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wurde mit den folgenden Abänderungen durchgeführt:

Die Säure wurde aus 50 g (0,3 Mol)  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluor-m-kresol, 60 g (0,4 Mol) 2-Brombuttersäure und 62 g (0,77 Mol) 50-%igem wässrigem NaOH hergestellt. Die Säure wurde mit 80 ml  $H_2O$ , 80 ml Perchloräthylen und 65 ml konzentrierter HCl gewaschen. Nach Verdampfen des Perchloräthylens erhielt man 72 g Produkt (93 % d.Th.), Schmelzpunkt 56 bis 64°C.

Das Säurechlorid wurde aus 60 g (0,2 Mol) der Säure, 33 g (0,3 Mol) Phosgen, 2 ml Dimethylformamid und 100 ml Toluol hergestellt. Die Ausbeute betrug 61 g (99 % d.Th.).

Das Buttersäureamid wurde dann aus 2,9 g (0,03 Mol) 4-Methyl-4-amino-2-pentin, 3,0 g (0,03 Mol) Triäthylamin und 8,0 g (0,03 Mol) des Säurechlorids in 100 ml Methylenchlorid hergestellt. Das Produkt wurde mit je 100 ml Wasser, verdünnter HCl, 5-%iger  $Na_2CO_3$ -Lösung und Wasser gewaschen. Nach Verdampfen des Lösungsmittels erhielt man 3,4 g eines Feststoffs, Schmelzpunkt 65 bis 67°C, der durch NMR als N-(1,1-Dimethyl-2-butinyl)-2-(m-trifluormethylphenoxy)buttersäureamid identifiziert wurde.

Beispiel 4N-(1,1-Dimethyl-2-butinyl)-2-(m-chlorphenoxy)buttersäureamid

Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wurde mit den folgenden Änderungen durchgeführt:

Das Säurechlorid wurde aus 100 g (0,8 Mol) m-Chlorphenyl, 157 g (0,9 Mol) 2-Brombuttersäure und 160 g (2,0 Mol) 50-%iger NaOH-Lösung hergestellt. Die Säure wurde mit je 195 ml  $H_2O$  und Perchloräthylen und 156 ml konzentrierter HCl gewaschen. Die Säure setzte sich aus der Perchloräthylenlösung nach Abkühlen ab und ergab 90,2 g (54 % d.Th.) eines Feststoffs, Smp. 69 bis 70°C.

74

Das Säurechlorid wurde aus 90 g (0,04 Mol) der Säure, 50 g (0,5 Mol) Phosgen, 2 ml Dimethylformamid und 100 ml Toluol hergestellt. Man erhielt 93 g einer Flüssigkeit.

Das Buttersäureamid wurde aus 7,3 g (0,03 Mol) des Säurechlorids, 2,9 g (0,03 Mol) 4-Methyl-4-amino-2-pentin, 3,0 g (0,03 Mol) Triäthylamin und 100 ml Methylenchlorid hergestellt. Man erhielt 8,1 g einer Flüssigkeit mit  $n_D^{30} = 1,5233$ , die mittels NMR als N-(1,1-Dimethyl-2-butinyl)-2-(m-chlorphenoxy)buttersäureamid identifiziert wurde.

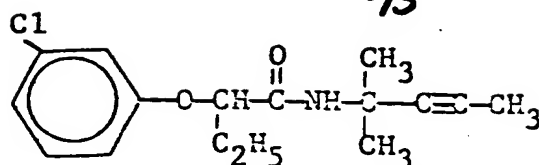
In der folgenden Tabelle werden die obigen vier Beispiele zusammen mit zwei weiteren Beispielen aufgeführt, gemäss denen die Verbindungen in analoger Weise wie oben beschrieben hergestellt werden, indem von geeigneten Ausgangsstoffen ausgegangen wird. Die in der Tabelle genannten Verbindungen sind für die erfindungsgemäss erhaltenen repräsentativ.

<u>Beispiel</u>	<u>Tabelle I</u> <u>Verbindung</u>	<u>Schmelzpunkt oder</u> <u>Brechungsindex</u>
1		68 bis 71°C
2		99 bis 103°C
3		65 bis 67°C

2731960

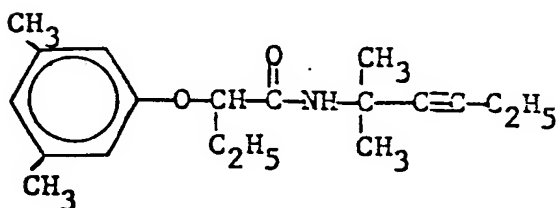
15

4



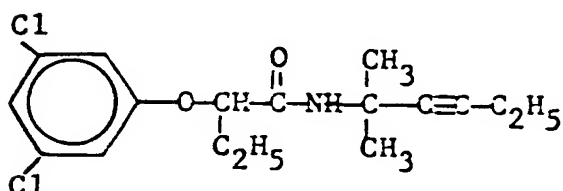
$$n_D^{30} = 1,5233$$

5



94 bis 96°C

6



112,5 bis 115°C

#### Herbicider Screening-Test

Wie vorher erwähnt, sind die hier beschriebenen neuen Phenoxyalkylamide phytotoxische Verbindungen, die bei der Bekämpfung verschiedener Pflanzenarten nützlich und wertvoll sind. Sie werden als Herbizide in folgender Weise geprüft:

#### Herbicider Screening-Test vor dem Auflaufen

Unter Verwendung einer Analysenwaage werden 20 mg der zu untersuchenden Verbindung auf einem Stück Pergamin-Wägepapier abgewogen. Das Papier und die Verbindung werden in eine 30 ml-Weithalsflasche eingebracht und 3 ml Aceton, die 1 % "Tween 20" (ein Emulgierungsmittel, nämlich Polyoxyäthylensorbitanmonolaurat) enthalten, zugesetzt, um die Verbindung zu lösen. Wenn das Material in Aceton nicht löslich ist, wird an seiner Stelle ein anderes Lösungsmittel, wie Wasser, Alkohol oder Dimethylformamid verwendet. Im Falle von Dimethylformamid benötigt man nur 0,5 ml oder weniger zur Lösung der Verbindung. Dann wird ein anderes Lösungsmittel zugegeben, um das Volumen auf 3 ml zu bringen. Diese 3 ml-Lösung wird einen Tag nach dem Pflanzen von Unkrautsamen gleichmässig auf den Boden aufgesprüht, der sich in einer kleinen Kunststoff-

709885/0697



schale befindet. Ein Nr. 152 DeVilbiss-Atomizer wird zum Aufbringen des Sprays mit komprimierter Luft mit einem Druck von  $0,352 \text{ kg/cm}^2$  verwendet. Die aufgebrachte Menge beträgt  $8,97 \text{ kg/ha}$  und das Sprayvolumen  $1137,5 \text{ Liter/ha}$ .

Am Tage vor der Behandlung wird die Kunststoffschale, die etwa  $17,5 \text{ cm}$  lang,  $12,5 \text{ cm}$  breit und  $7 \text{ cm}$  tief ist, bis zu einer Tiefe von  $5 \text{ cm}$  mit lehmigem Sandboden gefüllt. Samen von sieben verschiedenen Unkrautarten werden in einzelnen Reihen gepflanzt, eine Art pro Reihe über die Schalenbreite. Die Samen werden mit Erde bedeckt, so dass sie in einer Tiefe von etwa  $1,3 \text{ cm}$  liegen. Die verwendeten Samen sind: Blaugrüne Borstenhirse (Setaria glauca), Fingergras (Digitaria sanguinalis), Gemeiner Amaranth (Amaranthus retroflexus), Indischer Senf (Brassica juncea), Krauser Ampfer (Rumex crispus), Hühnergras (Echinochloa crusgalli) und Rispenhafer (Avena sativa). Die Samen werden so reichlich gepflanzt, dass je nach ihrer Grösse ungefähr 20 bis 50 Sämlinge nach dem Auflaufen pro Reihe vorhanden sind.

Nach der Behandlung werden die Schalen in ein Treibhaus bei einer Temperatur von etwa  $20$  bis  $30^\circ\text{C}$  gebracht und begossen. Zwei Wochen nach der Behandlung wird der Schadensgrad oder die Bekämpfung durch Vergleich mit unbehandelten Pflanzen gleichen Alters ermittelt. Der von  $0$  bis  $100 \%$  reichende Bekämpfungsgrad wird für jede Unkrautart als prozentuale Vernichtung aufgezeichnet, wobei  $0$  keine Vernichtung und  $100 \%$  vollständige Vernichtung darstellen.

#### Herbicider Screening-Test nach dem Auflaufen

Samen von sechs Pflanzenarten, nämlich Fingergras, Hühnergras, Rispenhafer, Indischer Senf, Krauser Ampfer und Scheckige Bohnen (*Phaseolus vulgaris*) werden wie beim Versuch vor dem Auflaufen in Kunststoffschalen gepflanzt. Die Schalen werden in ein Treibhaus bei  $20$  bis  $30^\circ\text{C}$  gesetzt und täglich mit einer Giesskanne begossen. Ungefähr  $10$  bis  $14$  Tage nach dem Pflanzen, wenn die Keimblätter der Bohnenpflanzen fast vollständig ent-

faltet sind und sich die ersten Dreifachblätter zu bilden beginnen, werden die Pflanzen besprüht. Der Spray wird durch Auswiegen von 20 mg der zu untersuchenden Verbindung, Lösen derselben in 5 ml Aceton, die 1 % "Tween 20" (ein Emulgiermittel, nämlich ein Polyoxyäthylensorbitanmonolaurat) enthalten, und Zugabe von 5 ml Wasser hergestellt. Die Lösung wird auf das Blattwerk mittels eines Nr. 152 DeVilbiss-Atomizers mit einem Druck von 0,352 kg/cm<sup>2</sup> aufgesprüht. Die Spraykonzentration beträgt 0,2 % und die aufgebrachte Menge 8,97 kg/ha, das Sprayvolumen 44452 Liter/ha. Der Grad der Unkrautbekämpfung wird 14 Tage nach der Behandlung aufgezeichnet. Das System ist das gleiche wie vorher beim Test vor dem Auflaufen beschrieben.

Die Ergebnisse dieser Tests sind in Tabelle II gezeigt:

Tabelle II

<u>Verbindung Nr.</u>	<u>Prozentuale Vernichtung* bei 8,97 kg/ha</u>	
	<u>vor dem Auf- laufen</u>	<u>nach dem Auf- laufen</u>
1	99	66
2	99	84
3	91	83
4	99	77
5	88	61
6	93	64

\*Durchschnitt für sieben Pflanzenarten beim Test vor dem Auflaufen und für sechs Pflanzenarten beim Test nach dem Auflaufen

Die erfindungsgemässen Verbindungen sind als Herbizide bei der Bekämpfung unerwünschter Vegetation durch Aufbringen vor oder nach dem Auflaufen auf den Ort, wo die Bekämpfung gewünscht wird, nützlich. Die Verbindungen werden im allgemeinen den Zubereitungen, die für die betreffende Aufbringung geeignet sind, einverleibt. Im allgemeinen werden solche Zubereitungen zusätzlich zu der wirksamen Verbindung inerte oder gelegentlich aktive Bestandteile oder verdünnbare Trägerstoffe enthalten.

2731960

Beispiele für solche Ingredientien oder Trägerstoffe sind Wasser, organische Lösungsmittel, staubförmige oder körnige Trägerstoffe, oberflächenaktive Mittel, Oel-in-Wasser- oder Wasser-in-Oel-Emulsionen, Netzmittel, Dispergier- oder Emulgiermittel. Die herbiciden Zubereitungen liegen im allgemeinen in Form von Stäuben, Spritzpulvern, Granulaten, Lösungen oder emulgierbaren Konzentraten vor.

Stäubepulver sind freifliessende Pulverzubereitungen, bei denen ein teilchenförmiger Trägerstoff mit der herbiciden Verbindung imprägniert ist. Die Teilchengrösse des Trägerstoffes liegt gewöhnlich im Bereich von 30 bis 50 Mikron. Beispiele für geeignete Trägerstoffe sind Talk, Bentonit, Diatomeenerde und Pyrophyllit. Gewünschtenfalls können das Zusammenbacken verhindernde und antistatische Mittel zugegeben werden. Die Zubereitung enthält im allgemeinen bis zu 50 % Wirkstoff.

Netzpulver sind fein verteilte Zubereitungen, bei denen der teilchenförmige Trägerstoff mit der herbiciden Verbindung imprägniert ist und zusätzlich ein oder mehrere oberflächenaktive Mittel enthält. Das oberflächenaktive Mittel fördert die schnelle Dispersion des Pulvers im wässrigen Medium und bildet beständige, versprühbare Suspensionen. Eine Vielzahl von oberflächenaktiven Mitteln kann verwendet werden, z.B. langkettige Fettalkohole und Alkalimetallsalze der sulfatierten Fettalkohole; Salze von Sulfonsäuren; Ester langkettiger Fettsäuren; und Polyoxyalkohole, wobei die Alkoholgruppen freie,  $\omega$ -substituierte Polyäthylenglykole mit verhältnismässig langer Kette sind. Eine Liste von geeigneten oberflächenaktiven Mitteln, die bei landwirtschaftlichen Zubereitungen verwendet werden, findet sich in "Pesticide Formulations", Von Wade Van Valkenburg, Marcel Dekker, Inc., N.Y. 1973, Seiten 79 bis 84.

Granulate umfassen einen teilchenförmigen inerten Trägerstoff mit einer Teilchengrösse von etwa 1 bis 2 mm Durchmesser, der mit der herbiciden Zubereitung imprägniert ist. Die Granulate können durch Sprühen einer Lösung des Wirkstoffes in

709885/0697

einem flüchtigen Lösungsmittel auf den körnigen Trägerstoff hergestellt werden. Geeignete Trägerstoffe bei der Herstellung von Granulaten sind z.B. Ton, Vermiculit, Sägemehl oder granulierten Kohle.

Die herbiciden Verbindungen können auch auf den Boden in Form einer Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel aufgebracht werden. Die häufig in herbiciden Zubereitungen verwendeten Lösungsmittel sind z.B. Kerosen, Schweröl, Xylol, Erdölfraktionen mit Siedebereichen oberhalb denjenigen von Xylol und aromatische Erdölfraktionen, die reich an methylierten Naphthalinen sind.

Emulgierbare Konzentrate bestehen aus einer Lösung des Herbicids in Öl zusammen mit einem Emulgierungsmittel. Vor der Verwendung wird das Konzentrat mit Wasser verdünnt und bildet dann eine Emulsion mit suspendierten Öltröpfchen. Die verwendeten Emulgiermittel sind gewöhnlich ein Gemisch von anionischen und nichtionischen oberflächenaktiven Mitteln. Andere Zusatzstoffe, wie Verlauf- und Haftmittel, können dem emulgierbaren Konzentrat zugesetzt werden.

Die oben beschriebenen Zubereitungen, bei denen phytotoxisch oder herbicid wirksame Mengen der genannten Verbindungen verwendet werden, bringt man auf den Ort in herkömmlicher Weise auf. Die in Frage kommenden Orte sind der Boden, Samen, Schösslinge oder die eigentlichen Pflanzen. So kann man die Stäubepulver und flüssigen Zubereitungen mittels Pulverzerstäubern, Brausen, Handbrausen und Sprayvorrichtungen auf die Pflanzen aufbringen. Die Zubereitungen lassen sich auch als Stäubepulver oder Spray von Flugzeugen aus anwenden, da sie in sehr geringen Dosen wirksam sind. Um das Wachstum von auflaufenden Samen oder auflaufenden Sämlingen zu bekämpfen oder zu modifizieren, wird beispielsweise der Boden mit den Stäubepulvern oder den flüssigen Zubereitungen auf herkömmliche Weise behandelt und die Zubereitungen mindestens 1,5 cm tief in dem Boden verteilt. Es ist nicht nötig, die phytotoxischen Zubereitungen mit den Erdteilchen zu vermischen, da die vorliegenden Zubereitungen durch Sprühen oder

Bebrausen der Bodenoberfläche aufgebracht werden können. Auch lassen sich die vorliegenden phytotoxischen Zubereitungen dem Berieselungswasser des zu behandelnden Feldes zusetzen. Diese Anwendungsmethode ermöglicht das Eindringen der Zubereitungen in den Boden, da das Wasser darin absorbiert wird. Stäubepulver, Granulate oder flüssige Zubereitungen, die auf die Bodenfläche aufgebracht werden, können auf bekannte Weise unter der Bodenoberfläche verteilt werden, beispielsweise durch Einpflügen, Untereggen oder ein anderes Mischverfahren.

Die vorliegenden phytotoxischen Zubereitungen können auch noch andere Zusätze, wie beispielsweise Düngemittel, Pesticide und ähnliche mehr als Adjuvans oder zusammen mit anderen oben beschriebenen Adjuvantien enthalten. Zur Kombination mit den oben beschriebenen Verbindungen eignen sich z.B. folgende phytotoxische Verbindungen: 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure, 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure, 2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure und deren Salze, Ester und Amide; Triazinderivate, wie 2,4-bis(3-Methoxypropylamino)-6-methyl-thio-s-triazin; 2-Chlor-4-äthylamino-6-isopropylamino-s-triazin und 2-Aethylamino-4-isopropylamino-6-methylmercapto-s-triazin, Harnstoffderivate, wie 3-(3,4-Dichlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff; und Acetamide wie N,N-Diallyl- $\alpha$ -chloracetamid, N-( $\alpha$ -Chloracetyl)-hexamethylenimin und N,N-Diäthyl- $\alpha$ -bromacetamid u.dgl., Benzoesäuren wie 3-Amino-2,5-dichlorbenzoesäure; S-Aethyldipropylthiocarbamat; S-Aethylhexahydro-1H-azepin-1-carbothioat und dgl.. Düngemittel, die in Kombination mit den wirksamen Ingredientien nützlich sind, umfassen z.B. Ammoniumnitrat, Harnstoff und Superphosphate. Weiter können auch Zusätze beigelegt werden, in denen Pflanzen wurzeln und wachsen, wie beispielsweise Kompost, Dung, Humus, Sand u.a.

Die Menge der erfindungsgemässen Verbindung, die eine phytotoxisch und herbicid wirksame Menge darstellt, hängt von der Natur der zu bekämpfenden Samen oder Pflanzen ab. Die angewendete Menge des Wirkstoffes variiert von etwa 0,01 bis etwa 56,05 kg/ha,

wobei die tatsächlich verwendete Menge von den Gesamtkosten und den gewünschten Ergebnissen abhängt. Es wird dem Fachmann klar sein, dass bei Verbindungen, die eine niedrigere herbicide Wirksamkeit aufweisen, eine höhere Dosis für den gleichen Bekämpfungsgrad erforderlich ist als bei aktiveren Verbindungen.

709885/0697